



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000016965 A**(43) Date of publication of application: **18 . 01 . 00**

(51) Int. Cl.

**C07C 69/22
B01J 31/12
C07C 67/03
C08G 63/08
// C07B 61/00**(21) Application number: **10182286**(22) Date of filing: **29 . 06 . 98**(71) Applicant: **MITSUBISHI GAS CHEM CO INC**(72) Inventor: **HONMA AKIHIRO
KUROKAWA MASAHIRO****(54) PRODUCTION OF HYDROXYALKYLACRYLIC
ESTER OR METHACRYLIC ACID ESTER
MODIFIED WITH CAPROLACTONE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hydroxyacrylic ester or methacrylic acid ester modified with caprolactone free from a residual catalyst under mild temperature conditions at a sufficient reaction velocity.

SOLUTION: This method for producing a hydroxyalkylacrylic ester or methacrylic acid ester

modified with caprolactone comprises a process 1 for subjecting lactone and a hydroxyalkylacrylic ester or a hydroxyalkylmethacrylic acid ester to an addition reaction in the presence of an organometallic compound catalyst, a polymerization inhibitor and an antioxidant at 70-120°C and a process 2 for removing the residual organometallic compound catalyst from the reaction product solution obtained by the process 1 by using a composition composed of an inorganic compound.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-16965

(P2000-16965A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000. 1. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 C 69/22		C 0 7 C 69/22	4 H 0 0 6
B 0 1 J 31/12		B 0 1 J 31/12	X 4 H 0 3 9
C 0 7 C 67/03		C 0 7 C 67/03	4 J 0 2 9
C 0 8 G 63/08		C 0 8 G 63/08	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-182286

(22) 出願日 平成10年6月29日 (1998. 6. 29)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 本間 昭弘

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 黒川 正弘

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 残留する触媒のないカプロラクトン変性ヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを温和な温度条件でしかも十分な反応速度で製造する。

【解決手段】 ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルとを、有機金属化合物触媒、重合防止剤および抗酸化剤の存在下、70℃～120℃で付加反応させる工程

1、及び工程1で得られた反応生成液から残留する該有機金属化合物触媒を、無機化合物からなる組成物を用いて除去する工程2よりなるカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルとを、有機金属化合物触媒、重合防止剤および抗酸化剤の存在下、70℃～120℃で付加反応させラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はラクトン変性ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを生成する工程 1、及び工程 1 で得られた反応生成液から残留する該有機金属化合物触媒を、無機化合物からなる組成物を用いて除去する工程 2 よりなることを特徴とするカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法。

【請求項 2】 工程 1 の付加反応を 80℃～110℃で行う請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 有機金属化合物触媒がモノブチルスズオキシドヒドロキシドであり、反応混合物中濃度が 10～1000mg/Kg である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】 ラクトンがε-カプロラクトンであり、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルが 2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル又は 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルである請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 5】 工程 2 で用いる無機化合物からなる組成物が二酸化珪素、酸化アルミニウム及び／又は酸化マグネシウムを主成分とする組成物である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 6】 得られるカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル中のジエステルが 1.5wt%以下で、色数が APHA 50 以下である請求項 1 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ラクトンで変性されたヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法に関する。ラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルはその平均分子量や官能基等の違いにより産業上の多くの分野で広く用いられている。例えば、ラジカル重合性二重結合を有するラクトン重合体は自動車、家電製品、金属、建材等の分野でアクリル系コーティング材料として利用されている。その理由は、他のアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂と比較して耐候性、機械物性、耐化学薬品性、耐汚染性等においてすぐれた特徴を持つからである。

【0002】

【従来の技術】 カプロラクトンとヒドロキシエチルアクリル酸エステル又はヒドロキシエチルメタクリル酸エステルとの反応生成物は文献中に記載されている。例えば、米国特許第 3,655,631 公報明細書には、ε-カプロラクトンとヒドロキシエチルアクリル酸エス

ルとを触媒として 0.1 重量%の p-トルエンスルホン酸の存在下で重合させることが記載されている。またヒドロキシエチルメタクリル酸エステルと ε-カプロラクトンとを反応させることも記載されている。しかしこの特許で製造される反応生成物は、比較的大量の残留酸触媒を有する（約 1,000ppm）。反応生成物中にこのような強酸触媒が存在することは、反応生成物の劣化を招いたり、該反応生成物を用いて調製した被覆用樹脂組成物の保存性（貯蔵寿命）およびポットライフを縮めることになる。さらに、このような強い残留酸を含む反応生成物を使用すると、被覆用途によっては高度に着色された副生成物を生じる恐れがある。

【0003】 特公平 05-16451 号公報には、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法において、過塩素酸を触媒として用いることが教示されている。しかしながら、過塩素酸はきわめて反応性が高く、有機化合物と一緒に燃焼性の混合物を形成しがちである。さらに、反応器や配管を腐食させるという危険性をもっており、取り扱い上制限がある。また、生成物中に過塩素酸が残存していると貯蔵中にそれが着色する危険性を有している。特表平 9-507255 公報には、触媒としてリン酸を使用し、重合防止剤の存在下反応させるマクロモノマーの製造例が記載されており、触媒使用量は 400～600mg/kg が好ましいとされている。しかしながら、残留する酸触媒の除去については一切述べられていない。

【0004】 米国特許第 4,188,472 号公報には ε-カプロラクトンにヒドロキシエチルアクリル酸エステルを加えて反応させている。大量の触媒、例えば、テトラプロピルチタネート（2,000ppm 以上）またはオクチル酸第一スズとジブチルスズジラウレート（1,500ppm 以上）が反応混合物に加えられている。大量の触媒を使用すると、重合又は共重合反応及び／または橋かけ反応においてラクトン変性樹脂を引き続き塗料用原料に用いる上で有害である。しかしながら、残留する触媒の除去については一切述べられていない。欧州公開第 0044393A2 号公報には、アクリル酸又はメタクリル酸と 2～4 炭素原子を有するアルカンジオールとのモノエステルの少なくとも 1 種と、ε-カプロラクトンとをモル比 1.5:1～1:3 で反応させることが記載されている。この反応は有機スズ化合物の存在下で行う事が記載されている。特に例 1 では、2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステルと ε-カプロラクトンからの付加物の製造について記載されている。しかしここでも残留する触媒の除去については一切述べられていない。

【0005】 特開平 6-107595 号公報には、酸素を含有する雰囲気中、ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとを 200

ppm以下の触媒及び1,000ppm以下の重合防止剤の存在下に、100～140℃の温度において反応させる例が記載されている。触媒が有機金属化合物、ルイス酸、プロトン酸、およびそれらの混合物よりなる群から選択される1員である方法と有機金属化合物触媒がオクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸ブチルおよびそれらの混合物よりなる群から選択される1員である方法が記述されており、この際使用した触媒の除去は一切述べられていない。特開平6-248060号公報には、「金属化合物と配位子よりなる複合触媒を用いることを特徴とするラクトン重合体の製造方法」が記載されており、金属化合物のうちスズ化合物の具体例として、ジブチルスズオキシド、ジメチルスズオキシド、モノブチルスズオキシドヒドロキシド、モノメチルスズオキシドヒドロキシド等が挙げられている。このスズ化合物とチッ素系配位子、酸素系配位子、リン系配位子との複合触媒例が記述され、リン系配位子として、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン系化合物が記載されているが、使用した触媒の除去については何等記載されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、カプロラクトン変性ヒドロキシアクリル酸エステル又はヒドロキシアキルメタクリル酸エステルを製造する場合、反応速度を上げるために反応温度を上げると、副反応であるエステル交換反応によりエチレングリコールジアクリル酸エステル又はエチレングリコールジメタクリル酸エステルが副生物として生成すること、これらの副生物は沸点が高いため目的物との分離が困難であること、かつこれらの副生成物を含んだ目的物を他のアクリル酸エステル等と共重合させると、樹脂に三次元架橋が生じ粘度が著しく増大し、架橋がさらに進行するとゲル化に至ってしまうことを発見した。また反応温度を上げないで触媒量を増やすことにより反応速度を上げようとすると、反応生成物に多くの触媒が残留し反応生成物やそれを用いた製品が著しく着色することもわかった。本発明の目的は従来技術の欠点を克服した、残留する触媒のないカプロラクトン変性ヒドロキシアクリル酸エステル又はカプロラクトン変性ヒドロキシアキルメタクリル酸エステルを温和な温度条件でしかも十分な反応速度で製造することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は鋭意検討の結果、残留する触媒のないカプロラクトン変性ヒドロキシアクリル酸エステル又はカプロラクトン変性ヒドロキシアキルメタクリル酸エステルを温和な温度条件でしかも十分な反応速度で製造することを可能とした。即ち本発明は、ラクトンとヒドロキシアキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとを、有機金属化合物触

媒、重合防止剤および抗酸化剤の存在下、70℃～120℃で付加反応させラクトン変性ヒドロキシアキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを生成する工程1、及び工程1で得られた反応生成液から残留する該有機金属化合物触媒を無機化合物からなる組成物を用いて除去する工程2よりなるカプロラクトン変性ヒドロキシアキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】工程1で使用するヒドロキシアキルアクリル酸エステルには2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル、3-ヒドロキシプロピルアクリル酸エステル及び4-ヒドロキシブチルアクリル酸エステル等がある。ヒドロキシアキルメタクリル酸エステルには2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル、3-ヒドロキシプロピルメタクリル酸エステル及び4-ヒドロキシブチルメタクリル酸エステル等がある。ラクトンには8-バレロラクトン、ε-カプロラクトン、エナントラクトン（7-ヒドロキシヘプタン酸ラクトン）等がある。生成物を塗料材料に用いた場合好ましい塗料特性をもたらす理由から、ラクトンの中ではε-カプロラクトンが好ましい。使用するラクトンとヒドロキシアキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの比率（ラクトン：ヒドロキシアキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル）は目的とするラクトン変性ヒドロキシアキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの性質や分子量によって変わるが、モル比で通常1：1～20：1、好ましくは1：1～10：1の範囲である。

【0009】触媒として用いる有機金属化合物にはモノメチルスズオキシドヒドロキシド、モノブチルスズオキシドヒドロキシド、モノオクチルスズオキシドヒドロキシド、ジブチルスズオキシド等があり、この内モノブチルスズオキシドヒドロキシドが好ましい。モノブチルスズオキシドヒドロキシドが本願発明の触媒として好ましい理由は、入手が容易で触媒活性が強いため低い反応温度でも十分な反応速度が得られるからである。反応液中の触媒濃度は触媒の種類により異なるが通常通常5～2000mg/kg、好ましくは10～1000mg/kgである。触媒濃度が5mg/kgより低いと十分な反応速度が得られなく、2000mg/kgより高いと工程2に於ける触媒除去の負担が増す。重合防止剤には4-メトキシフェノールや2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールがあり、4-メトキシフェノールが着色防止の点で好ましい。反応液中の重合防止剤の濃度は50～5000mg/kg、好ましくは100～20000mg/kgである。抗酸化剤には各種抗酸化剤が用いられるが、チオエーテル系抗酸化剤とホスファイト系抗酸化剤が着色防止の点で好ましい。チオエーテル系抗酸化剤としてはアデガスタブAO-412S、アデガスタブAO-503A

及びアデガスタブ A O-23 (商品名 旭電化工業株式会社製) が具体的に例示でき、ホスファイト系抗酸化剤としてはアデガスタブ 260、アデガスタブ 329K、アデガスタブ 1178 及びアデガスタブ C (商品名 旭電化工業株式会社製) が具体的に例示できる。反応液中の抗酸化剤の濃度は 10~2000 mg/kg 好ましくは 20~1000 mg/kg の範囲である。

【0010】反応温度は 70℃~120℃、好ましくは 80℃~110℃である。反応温度が 70℃より低いと十分な反応速度が得られず、120℃より高いとヒドロキシジメタクリル酸エステルやヒドロキシジメタクリル酸エステルの副生物が多量に副生される。工程 1 の付加反応は空気を反応液に吹き込みながら実施することが好ましい。この場合、空気はモノマーの重合防止の働きをする。空気は反応液 1kg に対し 0.1~30.0 ml/kg の吹き込み量が好ましい。反応の溶媒としてはトルエン、キシレン、エチルベンゼンが挙げられ、エチルベンゼンが好ましい。

【0011】工程 2 で使用する無機化合物からなる組成物としては無機化合物から構成される組成物であれば特に制限はないが、好ましくは二酸化珪素、酸化アルミニウム及び/又は酸化マグネシウムを主成分とする組成物が用いられる。二酸化珪素、酸化アルミニウム及び/又は酸化マグネシウムを主成分とする組成物の具体的な例としては、ミズカライフ P-1 (商品名 水沢化学工業株式会社製、二酸化珪素及び酸化マグネシウムを主成分とする組成物)、キョーワード 100 (同、酸化マグネシウムを主成分とする組成物)、キョーワード 200 (同、酸化アルミニウムを主成分とする組成物)、キョーワード 300 (同、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムを主成分とする組成物)、キョーワード 400 (同、酸化アルミニウムを主成分とする組成物)、キョーワード 500 (同、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムを主成分とする組成物)、キョーワード 600 (同、二酸化珪素及び酸化マグネシウムを主成分とする組成物)、キョーワード 700 (同、二酸化珪素及び酸化アルミニウムを主成分とする組成物)、キョーワード 1000 (同、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムを主成分とする組成物)、キョーワード 2000 (同、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムを主成分とする組成物) を挙げることが出来るが、反応生成液に添加して残留触媒を吸着させたのち濾過する際の濾過速度が早い点でミズカライフ P-1 が特に好ましい。工程 1 で得られた反応液中に含まれる残留触媒を除去するために使用する該組成物の量は、残留触媒の量にもよるが反応生成液当たり通常 1~200 g/kg、好ましくは 2~100 g/kg である。該組成物を用いた残留触媒の除去方法には、該組成物の粉末を反応生成液に添加した後濾過する方法や該組成物を充填したカラムや充填塔に反応生成液を通過させる方法等がある。本発明について一般的に説

明してきたので、その特定の実施態様を実施例を用いて、より詳しく説明することにする。

【0012】

【実施例】実施例 1

機械的攪拌機を設置した 1 リットルの反応容器に、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル 266.7 g、4-メトキシフェノール (重合防止剤) 2.5 g およびアデガスタブ A O-23 (商品名 旭電化工業株式会社製、チオエーテル系抗酸化剤) 0.10 g およびモノブチルスズオキシドヒドロキシド 0.11 g を入れた。この混合物を攪拌し、空気を 1 ml/min の速度で吹き込みながら、95℃まで加熱し ε-カプロラクトン 233.7 g を滴下ロートより 2 時間かけて添加した。反応混合物を 95℃で合計 12 時間攪拌し、この時点でガスクロマトグラフィーで分析したところ、ε-カプロラクトンの濃度は 0.4 (w/w) 未満であることがわかり、反応は完了した。60℃まで冷却し、ミズカライフ P-1 (商品名 水沢化学工業株式会社製) 5.0 g を反応生成液に添加後 60℃に 1 時間保持した後 30℃まで冷却し、NO. 5 C ろ紙でろ過した。得られた生成物は透明液体 (色数 A P H A 15) で、227.6 mg KOH/g の水酸基価および 1.8 mg KOH/g の酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリル酸エステルは、0.8 (w/w) であった。得られた反応物を蛍光 X 線分析法で分析したところ、スズ元素は検出限界 (1 ppm) 以下であった。

【0013】実施例 2

実施例 1 と同一の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 130.0 g、ε-カプロラクトン 114.0 g、4-メトキシフェノール 1.2 g、アデガスタブ 260 (商品名 旭電化工業株式会社製、ホスファイト系抗酸化剤) 0.05 g およびモノブチルスズオキシドヒドロキシド 0.11 g を入れた。この混合物を攪拌し、空気を 1 ml/min の速度で吹き込みながら、98℃まで加熱し反応混合物を 98℃で 9 時間攪拌し、この時点でガスクロマトグラフィーで分析したところ、ε-カプロラクトンの濃度は 0.5 (w/w) 未満であることがわかり、反応は完了した。80℃まで冷却し、反応生成液にキョウワード 600 (協和化学工業株式会社製) 4.9 g を添加後 80℃に 1 時間保持した後 30℃まで冷却し、NO. 5 C ろ紙でろ過した。得られた生成物は透明液体 (色数 A P H A 20) で、226.6 mg KOH/g の水酸基価および 1.8 mg KOH/g の酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリル酸エステルは、0.9 (w/w) であった。得られた反応物を蛍光 X 線分析法で分析したところ、スズ元素は検出限界 (1 ppm) 以下であった。

【0014】実施例 3

実施例 1 と同一の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 130.0 g、ε-カプロラクトン 114.0 g

10

20

30

40

50

、4-メトキシフェノール 0.12g、アデガスタブ AO-412S (旭電化工業株式会社製、チオエーテル系抗酸化剤) 0.10g およびモノブチルスズオキシドヒドロキシド 0.05g を入れた。この混合物を攪拌し、空気を 2ml/min の速度で吹き込みながら、100℃まで加熱し反応混合物を 100℃で 8 時間攪拌し、この時点でガスクロマトグラフィーで分析したところ、 ϵ -カプロラク톤の濃度は 0.3 (w/w) 未満であることがわかり、反応は完了した。40℃まで冷却し、反応生成液にキョウワード 700 (協和化学工業株式会社製) 4.9g を添加後 40℃に 1 時間保持した後 30℃まで冷却し、NO. 5C ろ紙でろ過した。得られた生成物は透明液体 (色数 APHA 20) で、227.2 mgKOH/g の水酸基価および 1.9 mgKOH/g の酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリレートは、0.9 (w/w) であった。得られた反応物を蛍光 X 線分析法で分析したところ、スズ元素は検出限界 (1 ppm) 以下であった。

【0015】実施例 4

実施例 1 と同一の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル 130.0g、 ϵ -カプロラク톤 114.0g、4-メトキシフェノール 0.12g、アデガスタブ AO-412S (旭電化工業株式会社製、チオエーテル系抗酸化剤) 0.05g およびモノメチルスズオキシドヒドロキシド 0.05g を入れた。この混合物を攪拌し、空気を 1ml/min の速度で吹き込みながら、98℃まで加熱し反応混合物を 98℃で 9 時間攪拌し、この時点でガスクロマトグラフィーで分析したところ、 ϵ -カプロラク톤の濃度は 0.4 (w/w) 未満であることがわかり、反応は完了した。60℃まで冷却し、反応生成液にキョウワード 700 4.9g を添加後 60℃に 1 時間保持した後 30℃まで冷却し、NO. 5C ろ紙でろ過した。得られた生成物は透明液体 (色数 APHA 20) で、227.0 mgKOH/g の水酸基価および 1.8 mgKOH/g の酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリレートは、0.8 (w/w) であった。得られた反応物を蛍光 X 線分析法で分析したところ、スズ元素は検出限界 (1 ppm) 以下であった。

【0016】実施例 5

実施例 1 と同一の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 130.0g、 ϵ -カプロラク톤 114.0g、4-メトキシフェノール 1.2g、アデガスタブ 260 (商品名 旭電化工業株式会社製、ホスファイト系抗酸価剤) 0.05g およびモノブチルスズオキシドヒドロキシド 0.012g を入れた。この混合物を攪拌し、空気を 1ml/min の速度で吹き込みながら、98℃まで加熱し反応混合物を 98℃で 1 時間攪拌し、この時点でガスクロマトグラフィーで分析したところ、 ϵ -カプロラク톤の濃度は 0.5 (w/w) 未満であること

がわかり、反応は完了した。80℃まで冷却し、反応生成液にキョウワード 600 (協和化学工業株式会社製) 4.9g を添加後 80℃に 1 時間保持した後 30℃まで冷却し、NO. 5C ろ紙でろ過した。得られた生成物は透明液体 (色数 APHA 20) で、226.6 mgKOH/g の水酸基価および 1.8 mgKOH/g の酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリル酸エステルは、0.8 (w/w) であった。得られた反応物を蛍光 X 線分析法で分析したところ、スズ元素は検出限界 (1 ppm) 以下であった。

【0017】比較例 1

実施例 1 と同様の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル 130.0g、 ϵ -カプロラク톤 114.0g、4-メトキシフェノール 0.12g およびモノブチルスズオキシドヒドロキシド 0.05g を入れた。この混合物を攪拌し、空気を 1ml/min の速度で吹き込みながら、110℃まで加熱しを反応混合物を 110℃で 9 時間攪拌し、この時点でガスクロマトグラフィーで分析したところ、 ϵ -カプロラク톤の濃度は 0.3 (w/w) 未満であることがわかり、反応は完了した。60℃まで冷却し、反応生成液にミズカライフ P-1 2.4g を添加後 60℃に 1 時間保持し後 30℃まで冷却し、NO. 5C ろ紙でろ過した。得られた生成物は微黄色液体 (色数 APHA 55) で、226.8 mgKOH/g の水酸基価および 1.8 mgKOH/g の酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリレートは、1.5 (w/w) であった。得られた反応物を蛍光 X 線分析法で分析したところ、スズ元素は検出限界 (1 ppm) 以下であった。

【0018】比較例 2

実施例 1 と同様の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル 266.7g、4-メトキシフェノール 2.5g およびアデガスタブ 260 0.10g およびモノブチルスズオキシドヒドロキシド 0.11g を入れた。この混合物を攪拌し、空気を 1ml/min の速度で吹き込みながら、95℃まで加熱し ϵ -カプロラク톤 233.7g を滴下ロートより 2 時間かけて添加した。反応混合物を 95℃で 12 時間攪拌し、この時点でガスクロマトグラフィーで分析したところ、 ϵ -カプロラク톤の濃度は 0.5 (w/w) 未満であることがわかり、反応は完了後 30℃まで冷却し、NO. 5C ろ紙でろ過した。得られた生成物は透明液体 (色数 APHA 20) で、226.0 mgKOH/g の水酸基価および 1.82 mgKOH/g の酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリル酸エステルは、0.8 (w/w) であった。得られた反応物を蛍光 X 線分析法で分析したところ、スズ元素は 101 ppm であった。この変性物を使用してトルエンと酢酸ブチルを溶媒として、アブ系重合開始剤によるメチルメタクリル酸エステルとの共重合を行ったところ、微赤色を呈した。

【0019】比較例3

実施例1と同様の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート266.7g、4-メトキシフェノール2.5g、アデガスタブAO-230.10gおよびジブチルスズオキシド0.11gを入れた。この混合物を攪拌し、空気を1ml/minの速度で吹き込みながら、65℃まで加熱しε-カプロラクトン233.7gを滴下ロータより2時間かけて添加した。反応混合物を65℃で12時間攪拌し、この時点でガスクロマトグラフィーで分析したところ、ε-カプロラクトンの濃度43wt%以上であることがわかり、反応はほとんど進行していなかった。

【0020】比較例4

実施例1と同様の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート266.7g、4-メトキシフェノール2.5g、アデガスタブAO-230.10gおよびジブチルスズオキシド0.05gを入れた。この混合物を攪拌し、空気を1ml/minの速度で吹き込みながら、130℃まで加熱しε-カプロラクトン233.7gを滴下ロータより2時間かけて添加した。反応混合物を130℃で11時間攪拌し、この時点でガスクロマトグラフィーで分析したところ、ε-カプロラクトンの濃度0.3(w/w)未満であることがわかり、反応は完了した。60*

*℃まで冷却し、反応生成液にミズカライフP-12.

4gを添加後60℃に1時間保持した後30℃まで冷却し、NO.5Cろ紙でろ過した。得られた生成物は、微黄色液体(色数APHA90)で、228.5mgKOH/gの水酸基価および1.2mgKOH/gの酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリル酸エステルは、2.6(w/w)であった。

【0021】

【発明の効果】(1)本発明の方法により残留有機金属化合物触媒のないカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが得られ、塗料等の用途に好適に使用される。

(2)本発明の方法により副生物であるエチレングリコールジアクリル酸エステルやエチレングリコールジメタクリル酸エステルの少ないカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが得られ、塗料等の用途に好適に使用される。

(3)本発明の方法により副生物であるエチレングリコールジアクリル酸エステルやエチレングリコールジメタクリル酸エステルが1.5(w/w)以下で、反応生成物の色数APHAが50以下のカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが得られ、塗料等の用途に好適に使用される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC48 AD41 BA11 BA32

BA83 BC10 BN10

4H039 CA66 CD10 CD40

30

4J029 AA02 AB04 AC01 AD10 EG07

EG08 EG09 GA51 JA093

JA293 JB193 JC343 JC583

JC751 JD06 JF133 JF223

JF371 KA01 KB04 KB05

KD01 KE09 KH05